

No English title available.

Patent Number: DE10026363
Publication date: 2001-11-29
Inventor(s): NEUMANN EWALD (DE); OETER DIETMAR (DE); FREISSLER KLAUS (DE);
HOSTALEK MARTIN (DE); DUSEMUND CLAUS (SG)
Applicant(s): MERCK PATENT GMBH (DE)
Requested
Patent: ☐ DE10026363
Application
Number: DE20001026363 20000527
Priority Number
(s): DE20001026363 20000527
IPC
Classification: C01B15/013; B01J41/04; B01D15/00
EC Classification: C01B15/013, B01D15/00, B01J20/26, B01J41/04, B01J41/14, C01B15/013D
Equivalents: AU6382601, EP1284925, ☐ WO0192149

Abstract

The invention relates to a novel chromatographic method for the purification of hydrogen peroxide solutions, which gives highly pure solutions which may be used in semiconductor technology, under the latest stringent purity conditions.

Data supplied from the esp@cenet database - I2



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 100 26 363 A 1**

⑤ Int. Cl.⁷:
C 01 B 15/013
// B01J 41/04, B01D
15/00

⑲ Aktenzeichen: 100 26 363.1
⑳ Anmeldetag: 27. 5. 2000
㉓ Offenlegungstag: 29. 11. 2001

DE 100 26 363 A 1

⑦① Anmelder:
Merck Patent GmbH, 64293 Darmstadt, DE

⑦② Erfinder:
Oeter, Dietmar, Dr., 64846 Groß-Zimmern, DE;
Dusemund, Claus, Dr., Holland Hill, SG; Neumann,
Ewald, 64560 Riedstadt, DE; Freissler, Klaus, 64589
Stockstadt, DE; Hostalek, Martin, Dr., 64291
Darmstadt, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤④ Verfahren zur Aufreinigung von Wasserstoffperoxidlösungen

⑤⑦ Die Erfindung betrifft ein neues chromatographisches
Verfahren zur Aufreinigung von Wasserstoffperoxidlö-
sungen, wodurch hochreine Lösungen erhalten werden,
die in der Halbleitertechnik unter den derzeit hohen Rein-
heitsanforderungen einsetzbar sind.

DE 100 26 363 A 1

- [0001] Die Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Aufreinigung von Wasserstoffperoxidlösungen, wodurch hochreine Lösungen erhalten werden, die in der Halbleitertechnik unter den derzeit hohen Reinheitsanforderungen einsetzbar sind.
- [0002] Bei der Herstellung von hochintegrierten elektrischen Schaltungen werden an die verwendeten Chemikalien höchste Reinheitsanforderungen gestellt. Tolerierte die Herstellung von 1 Megabit-Chips noch eine Chemikalien Qualität mit Verunreinigungen im niederen ppm-Bereich, so erfordert die Herstellung von 4- bis 16-Megabit-Chips Chemikalien Qualitäten mit maximalen Verunreinigungen im Bereich von kleiner 10 ppb.
- [0003] Eine der Schlüsselchemikalien bei der Chipherstellung, die diese Reinheitsanforderungen erfüllen muß, ist das Wasserstoffperoxid. Da letzteres fast ausschließlich nach dem Anthrachinonverfahren hergestellt wird und gewöhnlich durch Rektifikation in Kolonnen aus Aluminium oder Edelstahl gereinigt und aufkonzentriert wird, weist es die geforderte Reinheit nicht auf. Durch den Kontakt mit den Anlagenteilen ist das Destillat besonders mit Aluminium, oder auch anderen Metallen verunreinigt. Daneben enthält es prozeßbedingte Reste an organischen Kohlenstoffverbindungen ("organisches C") wie Lösungsmittel (Alkohole, Ketone, aliphatische Kohlenwasserstoffe, Säuren) und von Anthrachinonabkömmlingen. Das Wasserstoffperoxid muß daher für die Verwendung in der Mikroelektronik einer wirksamen Nachbehandlung zur Verminderung des Kationen-, des Anionen- sowie des Kohlenstoffgehalts bis zum erforderlichen Reinheitsgrad unterworfen werden.
- [0004] Durch eine alleinige Reinigung von Wasserstoffperoxidlösungen durch Destillation wird die erforderliche Reinheit in Bezug auf metallische Verunreinigungen und Kohlenstoff nicht erreicht. Beispielsweise sind in den Lösungen leichtflüchtige oder wasserdampflichtige organische Kohlenstoffverbindungen aus dem Anthrachinonverfahren enthalten, die durch Destillation nicht in einfacher Weise abgetrennt werden können. Der Gehalt an gelöstem organischen Kohlenstoff im Wasserstoffperoxid kann bei Werten bis zu 150 mg/l liegen. Metallionen und Kohlenstoffverunreinigungen im Wasserstoffperoxid wirken sich aber besonders störend bei der Herstellung von Mikrochips aus, wobei sich diese Verunreinigungen um so kritischer auswirken, je höher integriert die herzustellenden Chips sein sollen. Es hat daher im Stand der Technik nicht an Versuchen gefehlt, die Verunreinigungen durch Nachbehandlung mit Kationen- und/oder Anionenaustauschern aus dem Wasserstoffperoxid zu entfernen.
- [0005] Als ionenaustauschende Materialien werden hierfür zur Entfernung von Kationen kernsubstituierte aromatische Kohlenwasserstoff-Kationenaustauscherharze und zur Entfernung von Anionen tertiäre Amino- bzw. Ammoniumgruppen oder Pyridinringe enthaltende aromatische Kohlenwasserstoff-Anionenaustauscherharze vorgeschlagen. Durch die in diesen Ionenaustauscherharzen enthaltenen funktionellen Gruppen sind die Ionenaustauscherharze vielfach so oxidationsempfindlich, daß bei der Reinigung von Wasserstoffperoxid mit diesen Ionenaustauscherharzen bei relativ niedrigen Temperaturen von etwa 0°C und mit besonderen Vorsichtsmaßnahmen gearbeitet werden muß.
- [0006] Um das Problem der Reaktion mit oxidationsempfindlichen Gruppen zu umgehen, wird in US-A-5 268 160 eine Aufreinigung mit nichtionischen organischen hydrophoben Adsorberharzen auf Basis vernetzter Polystyrolharze vorgeschlagen. Es werden jedoch lediglich Wasserstoffperoxidlösungen erhalten, die ein vielfaches der tolerierten Verunreinigungen enthalten und daher nach heutigen Maßstäben nicht zur Verwendung in der Chip-Herstellung geeignet sind.
- [0007] Die hohe Oxidationsempfindlichkeit der Ionenaustauscherharze ist darauf zurückzuführen, daß Wasserstoffperoxid in Gegenwart von Schwermetallen wie z. B. Fe oder Cu etc. gefährliche Hydroxylradikale bilden kann, die das Kohlenstoffgerüst des Ionenaustauschers oxidativ angreifen und mit diesen leicht zersetzliche Epoxide bzw. Hydroperoxide bilden können. Die gebildeten Epoxide bzw. Hydroperoxide können sich nicht nur explosionsartig, sondern unter Umständen sogar detonationsartig zersetzen. Der Einsatz von Kationenaustauschern bzw. Anionenaustauschern zur Reinigung von Wasserstoffperoxidlösungen ist somit problematisch und bedarf besonderer Sorgfalt.
- [0008] Um dieses Problem zu umgehen, wurden in EP-A1-0 502 466 und DE-A1-38 22 348 A1 Verfahren zur Aufreinigung von Wasserstoffperoxidlösungen beschrieben, nach denen aus entsprechenden Lösungen nach einer destillativen Aufreinigung enthaltene Metallionen durch chelatisierende Mittel und durch nicht ionenaustauschende polymere Adsorbentien auf Basis von Styroldivinylbenzolcopolymerisaten abgetrennt werden. Dieses Verfahren ist jedoch mit dem Nachteil behaftet, daß zu einer vorgereinigten Lösung erneut unerwünschte Chemikalien zugesetzt werden müssen, die anschließend wieder abgetrennt werden müssen.
- [0009] Aus DE-A1-42 14 075 ist ein Verfahren bekannt, worin die zu reinigenden Wasserstoffperoxidlösungen mit einem Anionenaustauscher und einem nichtionischen Adsorberharz behandelt werden, um organische Verunreinigungen abzutrennen. Hierbei werden die zu reinigenden Wasserstoffperoxidlösungen mit einem kationischen Harz in der sauren Form und anschließend mit einem mittelstarken anionischen Harz in der basischen Form bei 0°C behandelt. Es folgt eine Behandlung mit einem Adsorberharz mit einer makroretikularen Struktur, also mit einem nichtionischen Harz. Es hat sich gezeigt, daß Wasserstoffperoxidlösungen, welche in dieser Weise behandelt worden sind, den heutigen Anforderungen der Halbleiterindustrie nicht mehr genügen, da die Konzentration der weiterhin in den Lösungen enthaltenen organischen Verunreinigungen zu hoch liegt.
- [0010] Aus US-A-4 879 048 ist wiederum ein Verfahren zur Aufreinigung von Wasserstoffperoxidlösungen durch Umkehrosmose bekannt. Probleme bereitet jedoch die Lebensdauer der semipermeablen Membran. Auch werden heutige Reinheitsanforderungen nicht erfüllt.
- [0011] Es bestand daher die Aufgabe, ein einfach durchführbares Verfahren zur Aufreinigung von Wasserstoffperoxidlösungen zur Verfügung zu stellen, wodurch die Konzentration an organischen Verunreinigungen (TOC) auf weniger als 5 ppm gesenkt werden kann und gleichzeitig störende Metallionen abgetrennt werden können.
- [0012] Die Lösung der erfindungsgemäßen Aufgabe erfolgt durch ein Verfahren zur Aufreinigung von Wasserstoffperoxidlösungen, indem die zu reinigenden Wasserstoffperoxidlösungen, welche Konzentrationen im Bereich von 5-59% aufweisen,

- a) mit einem Anionenaustauscherharz,
- b) mit einem nichtionischen Adsorberharz in Form eines hydrophoben aromatischen, vernetzten Polymers mit makroporöser Struktur, und
- c) mit einem neutralen Adsorberharz aus der Gruppe der Styrol-Divinylbenzolharze mit hoch makroporöser Struktur, wobei letztere durch eine Pyrolysebehandlung des Harzes entstanden ist, behandelt werden, mit der Maßgabe, daß die Behandlung mit den Adsorber- bzw. Austauscherharzen in beliebiger Reihenfolge durchführbar ist, jedoch unter der Bedingung, daß die Behandlung mit dem neutralen Adsorberharz in der letzten Stufe erfolgt.

[0013] Erfindungsgemäß kann als Anionenaustauscherharz ein Harz ausgewählt aus der Gruppe stark oder schwach basischer Styrol-Divinylbenzolharze mit quartären Ammoniumgruppen als funktionelle Gruppen und stark oder schwach basischer Styrol-Divinylbenzolharze mit tertiären Aminogruppen als funktionelle Gruppen verwendet werden.

[0014] Gemäß der Erfindung werden als nichtionisches Adsorberharz aromatische vernetzte Polymere mit makroporöser Struktur, insbesondere ausgewählt aus der Gruppe der Styrol-Divinylbenzolharze mit makroporöser Struktur und großer Oberfläche verwendet.

[0015] In einer weiteren Reinigungsstufe des erfindungsgemäßen Verfahrens wird als neutrales Adsorberharz ein Harz ausgewählt aus der Gruppe der Styrol-Divinylbenzolharze mit hoch makroporöser Struktur und moderater Oberfläche verwendet.

[0016] Zur Durchführung des Verfahrens wird erfindungsgemäß die zu behandelnde Wasserstoffperoxidlösung mit einer Flußdichte von 0,2 l/h cm² bis 1,0 l/h cm², insbesondere 0,5 bis 0,7 l/h cm² über hintereinandergeschaltete Chromatographiesäulen, bzw. Kolonnen geführt.

[0017] Erfolgt die Aufreinigung in hintereinandergeschalteten Fließbetten, so ist eine Verweilzeit im Bereich von 0,008 bis 20,0 min vorteilhaft.

[0018] Die Aufreinigung dieser Wasserstoffperoxidlösungen wird bei Temperaturen von 15 bis 25°C, vorzugsweise bei 20°C, durchgeführt.

[0019] Besonders vorteilhaft und wirtschaftlich gestaltet sich das Verfahren unter kontinuierlichen Bedingungen. Es kann aber auch im Batch-Betrieb durchgeführt werden.

[0020] Die Lösung der Aufgabe kann erfindungsgemäß auch durch ein entsprechendes Verfahren erfolgen, indem die zu reinigende Wasserstoffperoxidlösung in hintereinandergeschaltete Fließbetten, welche voneinander getrennt

- a) ein Anionenaustauscherharz,
- b) ein nichtionisches Adsorberharz und
- c) ein neutrales Adsorberharz

enthalten

mit einer Verweilzeit von 0,0008 bis 20,0 min geführt wird, wobei die aufzureinigende Wasserstoffperoxidlösung jeweils durch Filtration von den Austauscher- bzw. Adsorberharzen abgetrennt wird.

[0021] Erfindungsgemäß ist die Aufreinigung in hintereinandergeschalteten Fließbetten bei Temperaturen von 0 bis 20°C, insbesondere bei 0 bis 10°C durchführbar und kann sowohl im Batchbetrieb als auch kontinuierlich erfolgen. Wie bei der Aufreinigung an Säulen können 5- bis 59-%ige Wasserstoffperoxidlösungen im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden.

[0022] Die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Wasserstoffperoxidlösungen sind destillativ vorgereinigte Lösungen, die als Verunreinigungen nur noch sehr geringe Mengen an ionischen anorganischen Verunreinigungen, wie beispielsweise Metallkationen Al, Fe, Zn usw. bzw. Anionen, wie NO₃⁻, PC₄²⁻ usw., und herstellungsbedingte organische Verunreinigungen enthalten.

[0023] Durch Versuche wurde nun gefunden, daß aus entsprechenden 5 bis 59-%igen Wasserstoffperoxidlösungen durch aufeinanderfolgende chromatographische Behandlung mit Anionenaustauscherharzen, nicht-ionischen Adsorberharzen und neutralen Adsorberharzen bis zu 95% der enthaltenen unerwünschten organischen Verunreinigungen unproblematisch entfernt werden können. Beispielsweise läßt sich der TOC-Gehalt einer 50-%igen Wasserstoffperoxidlösung durch das erfindungsgemäße Verfahren von 40 ppm auf weniger als 5 ppm senken, so daß die erhaltene Lösung eine Reinheit aufweist, die zur Anwendung in der Halbleiterindustrie unter den derzeitigen Anforderungen zwingend notwendig ist.

[0024] Es hat sich gezeigt, daß die Reduktion des TOC-Gehalts erst durch die Behandlung mit den drei oben genannten unterschiedlichen Harzen in der gewünschten Weise erfolgt. Eine Abreicherung der Lösungen allein durch Behandlung mit den erfindungsgemäßen neutralen Adsorberharzen führt in einem im technischen Maßstab durchzuführenden Verfahren nicht zu der erforderlichen Aufreinigung, da die Aufnahmekapazität dieser Harze für organische Bestandteile begrenzt ist und eine entsprechende Aufreinigung nicht ökonomisch durchführbar wäre. Eine Kombination, bestehend aus einer Aufreinigung mittels eines vorzugsweise stark basischen Anionenaustauscherharzes, eines nichtionischen Adsorberharzes und eines speziellen neutralen Adsorberharzes dagegen führt zu einem hervorragenden Aufreinigungsergebnis.

[0025] Gegebenenfalls durch Destillation vorgereinigte Wasserstoffperoxidlösungen lassen sich sowohl durch einen aufeinanderfolgenden Kontakt mit dem Austauscherharz und den verschiedenen Adsorberharzen durch Vermischen in getrennten Fließbetten, bevorzugt aber durch Kontakt mit den entsprechenden Harzen in gefüllten Säulen aufreinigen. Die Fließgeschwindigkeit der Wasserstoffperoxidlösungen ist so einzustellen, daß der Gehalt an Kohlenstoff, sowie der ionogenen Verunreinigungen im Eluat die maximal tolerierbare Menge nicht überschreitet. Zweckmäßigerweise werden Flußdichten von 0,2 bis 1,0 l/h cm², insbesondere von 0,5 bis 0,7 l/h cm² eingestellt.

[0026] Das aus der Adsorptionssäule ablaufende gereinigte Wasserstoffperoxid wird in einem geeigneten Behälter aufgefangen. Wird die Aufreinigung in geeigneten Fließbetten durchgeführt, wird die Wasserstoffperoxidlösung durch Filtration abgetrennt und in einem geeigneten Behälter gesammelt. Hier ist jedoch die Verweilzeit so einzustellen, daß zwar

- eine Adsorption nicht erwünschter Verunreinigungen erfolgt, jedoch Reaktionen mit den Harzen unterbleiben. Es wurde gefunden, daß unter geeigneten Bedingungen, d. h. bei einer Temperatur von 0 bis 20°C, vorzugsweise zwischen 0 und 5°C, bei Normaldruck und einer Verweilzeit der Wasserstoffperoxidlösungen zwischen 0,008 und 20,0 min gute Aufreinigungsergebnisse erhalten werden, gleichzeitig aber keine Reaktion mit den Austauscherharzen anhand von Veränderungen im Sauerstoffgehalt der Wasserstoffperoxidlösungen bzw. anhand von Erwärmung festzustellen ist.
- [0027] Die Reihenfolge der hintereinandergeschalteten Behandlung mit unterschiedlichen Harzen ist an sich beliebig. Besonders gute Ergebnisse werden aufgrund der Aufnahmekapazitäten erzielt, wenn das neutrale Adsorberharz in der letzten Aufreinigungsstufe eingesetzt wird. Ganz besonders gute Ergebnisse werden jedoch erzielt, wenn die Reihenfolge Anionenaustauscherharz, nicht ionisches Adsorberharz und anschließend neutrales Adsorberharz eingehalten wird.
- 10 Diese Reihenfolge ist besonders deshalb von Bedeutung, da die Adsorptionskapazität des neutralen Adsorbens der limitierende Faktor des Verfahrens wäre und eine aufwendige Optimierung der Volumenströme in den verschiedenen Aufreinigungsstufen und das Verhältnis der Säulenvolumen zueinander notwendig wäre. Werden die Säulen jedoch in der bevorzugten Weise hintereinander geschaltet, erübrigt sich dieser Aufwand. Insbesondere, wenn die Behandlung mit neutralem Adsorberharz an letzter Stelle erfolgt, ist dieser Verfahrensparameter unproblematisch.
- 15 [0028] Als stark basische Anionenaustauscherharze sind solche auf Basis Styrol/Divinylbenzol einsetzbar. Im Handel erhältlich ist beispielsweise ein entsprechendes Harz unter dem Warenzeichennamen Amberlyst A-26® (Hersteller Rohm & Haas). Aktive Gruppen dieses Harzes sind $-N(CH_3)_2Cl$. Weitere Harze mit den gleichen aktiven Gruppen sind Amberlyst A-15®, Amberlyst A-21® und Amberlyst A-27®. Geeignete Harze sind auch Amberjet® 4200 Cl, Amberjet® 4400 Cl, Amberlite® IRA 402 Cl, Amberlite® IRA 404 Cl, Amberlite® IRA 900 Cl, Amberlite® IRA 904 Cl, Amberlite® IRA 400 Cl, Amberlite® IRA 410 Cl, Amberlite® IRA 420 Cl, Amberlite® IRA 440 Cl, Amberlite® IRA 458 und Amberlite® 16766. Ebenfalls geeignet sind auch die unter dem Warenzeichennamen Amberlite® verkauften schwach basischen Anionenaustauscherharze IRA-35, IRA-93, IRA-94 und IRA-68. Einsetzbar sind auch die unter den Bezeichnungen Dowex, Diaion Type I und Type II, sowie Duolite im Handel erhältlichen Anionenaustauscherharze, die sowohl stark als auch schwach basisch sein können. Obwohl nach herrschender Meinung die funktionellen Gruppen der genannten Anionenaustauscher durch Wasserstoffperoxidlösungen oxidativ angegriffen werden, wurde durch Versuche gefunden, daß dieses durch die Einstellung geeigneter Betriebsparameter völlig oder nahezu ganz fast unterbunden werden kann. Abhängig von der zu behandelnden Lösung kann dieses durch die Einstellung eines hohen Volumenstroms und/oder durch entsprechende Kühlung erfolgen. Falls erforderlich, wird das Verfahren unter Kühlung auf bis zu 0°C durchgeführt. Es hat sich jedoch gezeigt, daß dieses üblicherweise nur notwendig wird, wenn höher prozentige Lösungen aufgereinigt werden müssen. Bei der Aufreinigung von Lösungen im unteren Konzentrationsbereich erübrigt sich dieses, da einerseits durch Einstellung eines geeigneten Volumenstroms Reaktionen sehr gering gehalten, bzw. vermieden werden können, und andererseits lokale Temperaturänderungen unterbunden werden können.
- 25 [0029] Im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbare nichtionische Adsorberharze sind solche auf Basis Styrol/Divinylbenzol mit makroporöser Struktur und großer aromatischer Oberfläche. Entsprechende Harze sind frei von auswaschbaren Bestandteilen, wie z. B. Monomere oder Polymerisationshilfen. Diese Adsorbentien besitzen keine ionischen funktionellen Gruppen und sind somit vollständig nichtionische hydrophobe Polymere, deren adsorptive Eigenschaften ausschließlich auf der makroporösen Struktur, dem weiten Bereich der Porengrößen, der ungewöhnlich hohen Oberfläche und der aromatischen Natur dieser Oberfläche beruhen. Diese Adsorbentien unterscheiden sich damit eindeutig von Kationen- und Anionenaustauschern, die an sich aufgrund ihrer an der Oberfläche vorhandenen funktionellen Gruppen sehr oxidationsempfindlich sind. Nichtionische Adsorberharze adsorbieren und setzen ionische Spezies frei durch hydrophobe und polare Wechselwirkungen, d. h. sie haben eine hohe Affinität zu hydrophoben organischen Stoffen, jedoch nur eine geringe zu hydrophilen Stoffen wie Wasser oder Wasserstoffperoxid.
- 40 [0030] Im Handel werden beispielsweise entsprechende Harze vertrieben unter den Namen Amberlite XAD-4®, ein hydrophobes polyaromatisches Harz, Amberlite XAD-2® und Amberlite XAD-16®, ebenfalls ein hydrophobes polyaromatisches Harz, die moderat polare Acrylharze Diaion HP2MG® und Diaion HP2MG® sowie Diaion HP22SS®, letzteres stellt eine feinteiligere Version der Spezifikation HP20 dar. Diese Adsorberharze weisen kontinuierliche Polymerphasen und besonders regelmäßige Poren auf. Sie sind stabil in pH-Wert Bereichen von 0–14, sowie gegenüber Temperaturen von bis zu 250°C. Unter Verfahrensbedingungen sind diese Harze sowohl bei Umgebungstemperaturen, d. h. bei Temperaturen von 20 bis 30°C, aktiv. Sie sind aber auch bei tieferen Temperaturen, wie z. B. 0°C und tiefer, einsetzbar.
- 50 [0031] Durch die aufeinander folgende Behandlung mit einem basischen Anionenaustauscherharz und einem nicht-ionischen Adsorberharz ist eine fast vollständige Abtrennung polarer und gegebenenfalls ionischer Verunreinigungen aus Wasserstoffperoxidlösungen bei größtmöglicher Schonung der eingesetzten Harze möglich.
- [0032] Geeignete neutrale Adsorberharze sind z. B. solche auf der Basis carbonisierter Styrol/Divinylbenzol-Harze mit hoch makroporöser Struktur und moderater Oberfläche. Im Handel sind solche Harze beispielsweise erhältlich unter dem Warenzeichennamen Amborsorb®. Im erfindungsgemäßen Verfahren sind Amborsorb®563, Amborsorb®564, Amborsorb®572, Amborsorb®575, Amborsorb®600, Amborsorb®1500. Bei diesen unterschiedlichen Spezifikationen handelt es sich um carbonisierte Adsorbentien, hergestellt aus hoch sulfoniertem, makroporösem Styrol/Divinylbenzol-Ionenaustauscherharz, welches in einem speziellen Verfahren pyrolysiert worden ist. Entsprechende Adsorber weisen aufgrund ihres Herstellungsverfahrens eine gleichmäßige Porosität, gleichbleibende hydrophobe Eigenschaften und hervorragende mechanische Stabilitäten auf.
- 60 [0033] Versuche haben gezeigt, daß nur die Kombination der Reinigungsstufen mit den beschriebenen Behandlung mit neutralen Adsorberharzen in der letzten Stufe mit jeweils einer Behandlung mit Anionenaustauscherharzen und einer mit nichtionischen Adsorberharzen dazu geeignet ist, den Gehalt an organischen Verunreinigungen (TOC) in Wasserstoffperoxidlösungen auf Werte zu senken, die die hohen Qualitätsanforderungen der Halbleiterindustrie erfüllen, d. h. auf TOC-Werte <5 ppm, besser <1 ppm, zu senken.
- [0034] In diesem Zusammenhang wurde auch gefunden, daß gerade die besonderen Eigenschaften der neutralen Adsorberharze für die Senkung des Gehalts an organischen Verunreinigungen verantwortlich sind.
- [0035] Am Beispiel des nichtionischen Adsorberharzes Amberlite XAD-4 und dem neutralen Adsorberharz Amber-

sorb 563 soll in der folgenden Tabelle der Unterschied zwischen nichtionischen und neutralen Adsorberharzen exemplarisch verdeutlicht werden:

Tabelle 1

| Bezeichnung | nichtionisches Adsorberharz | spez. Neutrales Adsorberharz |
|---|-----------------------------|--|
| Beispiel | Amberlite XAD 4 | Ambersorb 563 |
| Matrix | Styrol-DVB | Styrol-DVB; Nachbehandelt durch Pyrolyse |
| Oberfläche m ² /g | 750 | 550 |
| Porosität g/ml | 0,5 | 0,6 |
| Verhältnis Mikroporen/ Makroporen | >1 | 1 |

[0036] Spezielle neutrale Adsorberharze, welche in dem erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbar sind, weises damit folgende Produkteigenschaften auf, wodurch sie sich von den herkömmlichen nichtionischen Adsorberharzen wie folgt unterscheiden:

- hohe Makroporosität, wobei das Verhältnis Mikroporen zu Makroporen einen Wert von bis zu 1 annehmen kann, die Porosität >0,55 g/ml bei einem Oberfläche/Gewichtseinheit-Verhältnis kleiner als 600 m²/g ist
- exzellente mechanische Stabilität und chemische Resistenz
- durch den höheren Anteil an Makroporen ist das Adsorberharz zugänglicher (wirksamer) für höher molekulare organische Komponenten

[0037] Vor der Verwendung der Austauscher- und Adsorberharze im erfindungsgemäßen Verfahren ist es empfehlenswert die Harze, mit dem Fachmann für diesen Zweck bekannten, geeigneten, reinen Lösungsmitteln von herstellungsbedingten Verunreinigungen zu befreien, da solche Verunreinigungen gegebenenfalls Wasserstoffperoxid zersetzen könnten. Zur Vorwäsche nicht-ionischer Adsorberharze könne beispielsweise niedere Alkohole, vorzugsweise Methanol, verwendet werden. Erfindungsgemäß einsetzbare Anionenaustauscherharze können beispielsweise mit 2-Propanol und anschließend Reinstwasser vorgewaschen werden, die neutralen Adsorberharze wiederum mit Wasserdampf und anschließend Reinstwasser vorgewaschen werden.

[0038] Das erfindungsgemäße Verfahren ist im Batchbetrieb durchführbar, wobei jeweils nach Aufreinigung einer bestimmten Menge Wasserstoffperoxidlösung eine Regeneration der verwendeten Austauscher- und Adsorberharze erfolgt. Es ist aber auch möglich das Verfahren kontinuierlich durchzuführen, indem beispielsweise parallel zu den aktuell benutzten Säulen Säulen gleicher Beladung vorhanden sind, auf die bei Sättigung mit abzutrennenden Verunreinigungen durch Umleiten des Volumenstroms umgeschaltet werden kann.

[0039] Auf diese Weise kann jede Säule individuell regeneriert werden, der Volumenstrom muß nicht unterbrochen werden, und es entstehen keine Leerlaufzeiten. Der limitierende Faktor ist nicht mehr die Adsorptionskapazität der eingesetzten Harze.

[0040] Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens sind folgende in Tabelle 1 gegebene Kombinationen von Anionenaustauscherharz und Adsorberharzen gut geeignet. Die aufgeführten Kombinationen werden beispielhaft gegeben und sind nicht als limitierend für die vorliegende Erfindung anzusehen.

Tabelle 2

| | | | | |
|----|---------------------------------|-----------------------------------|---|-----------------------------------|
| 5 | Verfahren | Stufe 1 Anionenaustauscherharz | Stufe 2 nichtionisches Adsorberharz | Stufe 3 neutrales Adsorberharz |
| 10 | Typenbezeichnung Rohm & Haas | Amberlyst®A-26 | Amberlite®XAD-2 | Ambersorb®563 |
| 15 | | Amberlyst®A-27 | Amberlite®XAD-4 | Ambersorb®564 |
| 20 | | Amberjet®4200Cl | Amberlite®XAD-16 | Ambersorb®572 |
| 25 | | Amberjet®4400Cl | | Ambersorb®575 |
| | | Amberlite®IRA402Cl | | Ambersorb®600 |
| 30 | | Amberlite®IRA404Cl | | Ambersorb®1500 |

[0041] Die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt an sich unter und nach dem Fachmann bekannten Bedingungen und Methoden. Gute Aufreinigungsergebnisse werden erzielt mit Kolonnen, die ein Verhältnis von Säulenhöhe zu Säulendurchmesser zwischen 7,5 : 1 bis 2,5 : 1, bevorzugt zwischen 6 : 1 bis 4 : 1, insbesondere bevorzugt von 5 : 1 aufweisen, die pro Stunde von der 3- bis 5-fachen Menge des Bettvolumens Wasserstoffperoxidlösung durchströmt werden. Durchführbar ist das Verfahren aber auch in Säulen, welche Höhen von 10 bis 200 cm bei Durchmessern von 1 bis 2 cm aufweisen. Zur Aufreinigung größerer Mengen sind jedoch Kolonnen mit Höhen von 2,5 bis 4 m besonderes geeignet, deren Durchmesser zwischen 0,50 bis 0,8 m liegen.

[0042] Wichtig für den Erfolg des erfindungsgemäßen Reinigungsverfahrens ist, daß alle während der Reinigung eingesetzten Geräte und Behälter aus geeigneten Materialien bestehen, damit das hochreine Wasserstoffperoxid nicht durch z. B. Metallionen usw. aus den Behältern und Rohrleitungen nachträglich wieder verunreinigt wird. Als geeignete Materialien haben sich insbesondere Borsilikatglas, Polytetrafluorethylen, Polyvinylidenfluorid und Hochdruckpolyethylen erwiesen.

[0043] Durch die vorliegende Erfindung wird ein besonders einfaches und vorteilhaftes Verfahren zu Reinigung von Wasserstoffperoxid für Anwendungen in der Mikroelektronik bereitgestellt. Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich insbesondere dadurch aus, daß es gelingt bereits sehr geringe Gehalte an organischen Verunreinigungen in Wasserstoffperoxidlösungen sehr effektiv zu senken und darüber hinaus auch besonders störende Kationen, wie Na, K, Mg, Al, Ca, Fe, Zn, Cu fast völlig zu entfernen. Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren aufgereinigten Wasserstoffperoxidlösungen weisen erhöhte Stabilitäten auf und entsprechen den heutigen Reinheitsanforderungen für die Herstellung hochintegrierter Chips.

[0044] Mit der hiermit gegebenen Beschreibung der Erfindung ist es dem Fachmann ohne weiteres möglich hochreine Wasserstoffperoxidlösungen herzustellen, die die hohen Anforderungen zur Verwendung in den heutigen Chipherstellungsmethoden erfüllen. Die im folgenden gegebenen Beispiele sollen zum besseren Verständnis der vorliegenden Erfindung dienen, sind aber nicht dazu geeignet, die Erfindung auf diese zu beschränken.

Durchführungsbeispiele, Methoden und Ergebnisse

[0045] Zur Demonstration der Effizienz des erfindungsgemäßen Verfahrens wurden in den nachfolgenden Beispielen folgende wäßrige Wasserstoffperoxidlösungen und Austauscher- und Adsorptionsharze eingesetzt sowie folgende Analysenmethoden verwendet:

Wasserstoffperoxidlösungen

Herkunft: Merck KGaA, Anthrachinonverfahren ("Autooxidationsverfahren") Charge KD09971042
Konzentration: 50% \pm 1%, bzw. 30% \pm 1%
Menge: 2,5 l

Adsorberharze

Anionenaustauscherharz: Amberlyst® A 26

Nichtionisches Adsorberharz: Amberlite® XAD-4

Neutrales Adsorberharz: Ambersorb® 563

5

Vorbehandlung

Alle Harze wurden 8 Stunden vor der Verwendung mit Reinstwasser gespült

10

Analysemethoden

[0046] TOC-Bestimmung mit Shimadzu TOC 5000 (Meßmethode basiert auf der vollständigen Zersetzung der Probe auf einem Platinkatalysator bei erhöhter Temperatur. Das daraus gebildete Kohlendioxid wird mittels eines Infrarot-Spektrometers summarisch bestimmt.

15

Kationen und Anionen wurden nicht konkret ermittelt.

Beispiel 1

Flußrate: 1,0 l/h

20

Flußdichte: 0,3 l/h cm²

Tabelle 3

| Stufe Adsorber | TOC [ppm] |
|--|-----------|
| Vor 1. Stufe (Referenz H ₂ O ₂ 50 %) | 38,0 |
| 1. Stufe: Amberlyst® A 26 | 23,7 |
| 2. Stufe: Amberlite® XAD-4 | 4,7 |
| 3. Stufe: Ambersorb® 563 | 2,4 |

25

30

Druck Normaldruck

Temperatur Raumtemperatur

35

Werkstoff Säule Polyethylen

[0047] Der Versuch belegt die exzellente mechanische Stabilität und chemische Resistenz der 3. Stufe auch gegenüber höherkonzentrierten Wasserstoffperoxidlösungen und zeigt, daß die 3. Stufe nochmals einen wesentlichen Aufreinigungseffekt im Bereich TOC <5 ppm bewirkt.

40

Beispiel 2

Flußrate: 1,0 l/h

45

Flußdichte: 0,3 l/h cm²

Tabelle 4

| Stufe Adsorber | TOC [ppm] |
|---|-----------|
| nach 1. Stufe (Referenz H ₂ O ₂ 30 %) | 11,5 |
| nur Amberlite® XAD-4 | 1,6 |
| nur Ambersorb® 563 | 1,1 |
| erst Amberlite® XAD-4, dann Ambersorb® 563 | 0,4 |

50

55

[0048] Dieser Versuch zeigt, daß das nichtionische Adsorberharz und das spezielle neutrale Adsorberharz über eine unterschiedliche Selektivität in der Abreicherung höhermolekularer organischer Komponenten verfügen. Nur in der kombinierten Anwendung beider Adsorberharze gelingt es, den Gehalt organischer Komponenten in Wasserstoffperoxidlösungen (TOC) unterhalb von 1 ppm zu senken.

60

Patentansprüche

1. Verfahren zur Aufreinigung von Wasserstoffperoxidlösungen, dadurch gekennzeichnet, daß die zu reinigenden Wasserstoffperoxidlösungen, welche Konzentrationen im Bereich von 5–59% aufweisen,
 - a) mit einem Anionenaustauscherharz,
 - b) mit einem nichtionischen Adsorberharz in Form eines hydrophoben aromatischen, vernetzten Polymers mit

65

makroporöser Struktur, und

c) mit einem neutralen Adsorberharz aus der Gruppe der Styrol-Divinylbenzolharze mit hoch makroporöser Struktur, wobei letztere durch eine Pyrolysebehandlung des Harzes entstanden ist, behandelt werden, mit der Maßgabe, daß die Behandlung mit den Adsorber- bzw. Austauscherharzen in beliebiger Reihenfolge durchführbar ist, jedoch unter der Bedingung, daß die Behandlung mit dem neutralen Adsorberharz in der letzten Stufe erfolgt.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Anionenaustauscherharz ein Harz ausgewählt aus der Gruppe schwach oder stark basischer Styrol-Divinylbenzolharze mit quartären Ammoniumgruppen als funktionelle Gruppen und schwach oder stark basischer Styrol-Divinylbenzolharze mit tertiären Aminogruppen als funktionelle Gruppen verwendet wird.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß als nichtionisches Adsorberharz ein hydrophobes aromatisches vernetztes Polymer mit makroporöser Struktur, insbesondere ausgewählt aus der Gruppe der Styrol-Divinylbenzolharze mit makroporöser Struktur und großer Oberfläche verwendet wird.

4. Verfahren gemäß der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die zu behandelnde Wasserstoffperoxidlösung mit einer Flußdichte von 0,2 bis 1,0 l/h cm², insbesondere 0,5 bis 0,7 l/h cm² über hintereinandergeschaltete Kolonnen geführt wird.

5. Verfahren gemäß der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die zu reinigende Wasserstoffperoxidlösung in hintereinandergeschaltete Fließbetten mit einer Verweilzeit von 0,008 bis 20,0 min geführt wird.

6. Verfahren gemäß der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es bei Temperaturen von 15 bis 25°C, vorzugsweise bei 20°C, durchgeführt wird.

7. Verfahren gemäß der Ansprüche 1–6, dadurch gekennzeichnet, daß es kontinuierlich durchgeführt wird.

8. Verfahren gemäß der Ansprüche 1–6, dadurch gekennzeichnet, daß es im Batchbetrieb durchgeführt wird.

9. Verfahren gemäß der Ansprüche 1–3 und 5 dadurch gekennzeichnet, daß es bei Temperaturen von 0 bis 20°C, insbesondere bei 0 bis 10°C durchgeführt wird.